

BEST AVAILABLE COPY

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 31/08

H01M 4/58 H01G 9/058

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01123095.9

[43] 公开日 2002 年 2 月 6 日

[11] 公开号 CN 1334237A

[22] 申请日 2001.7.24 [21] 申请号 01123095.9

[30] 优先权

[32] 2000.7.25 [33] JP [31] 223680/2000

[71] 申请人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县

[72] 发明人 须乡望 岩崎秀治 上原刚毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 刘 玥

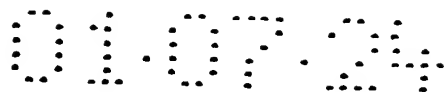
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 活性炭及其生产方法,可极化电极、以及
双电层电容器

[57] 摘要

本发明提供一种由颗粒状各向同性的沥青制成的静电容大的活性炭;该活性炭的生产方法;一种可极化的电极和双电层电容器。该目的可通过由颗粒状各向同性的沥青制得的活性炭来达到。这种活性炭最好是通过部份地氧化颗粒状各向同性的沥青,使沥青变成难熔的,再用化学试剂活化这种沥青,通过热处理这种颗粒状各向同性的沥青并用化学试剂活化这种沥青,或者先使颗粒状各向同性沥青变成难熔的,热处理这种沥青,再用化学试剂活化这种沥青来制造。本发明的活性炭可与一种粘合剂以及一种电导性填料混合而制成可极化电极,它可用于双电层电容器。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 从颗粒状各向同性沥青制造的活性炭。

2. 权利要求 1 的活性炭, 其中颗粒状各向同性沥青的平均颗粒直径为 10 毫米或更小。

5 3. 权利要求 1 或 2 的活性炭, 它具有的比表面积为 100 至 4000 米²/克。

4. 权利要求 1-3 中任意一项的活性炭, 其中表面官能团的总量为 2.5 毫克当量/克或更少。

10 5. 权利要求 1-4 中任意一项的活性炭, 其中无定形碳在拉曼光谱中指示 D 带的峰的半峰宽比石墨碳在拉曼光谱中指示 D 带的峰的半峰宽要大 1-4 倍。

6. 一种生产活性炭的方法, 其中颗粒状各向同性的沥青用一种化学试剂活化。

15 7. 一种生产活性炭的方法, 其中先把颗粒状各向同性的沥青制成难熔的形状, 然后再用化学试剂活化这种沥青。

8. 一种生产活性炭的方法, 其中颗粒状各向同性的沥青先经热处理, 然后再用化学试剂活化这种沥青。

9. 一种生产活性炭的方法, 其中颗粒状各向同性的沥青也制成难熔的形式, 并经热处理, 然后用化学试剂来活化这种沥青。

20 10. 权利要求 8 或 9 中生产活性炭的方法, 其中热处理的温度为 600 至 1000℃。

11. 权利要求 6 至 10 中任意一项生产活性炭的方法, 其中化学试剂中的至少一部份是含碱金属元素的化合物、含碱土金属元素的化合物、氯化锌、硫酸或磷酸。

25 12. 权利要求 6-11 中任意一项生产活性炭的方法, 其中的化学试剂是氢氧化钾或氢氧化钠。

13. 权利要求 6-12 中任意一项生产活性炭的方法, 其中用化学试剂进行活化的温度是 500 至 900℃。

30 14. 权利要求 6-13 中任意一项生产活性炭的方法, 其中所用化学试剂的量相对 100 重量份各向同性的沥青为 100 至 400 重量份。

15. 权利要求 6-14 中任意一项生产活性炭的方法, 其中的活化

200℃或更低的温度下处于潮湿状态；还包括一步在 400℃或更低的温度下取消潮湿状态的沥青固化步骤，它使沥青成为固体；还包括一步沥青热处理步骤，它在 400℃以上温度，在保持固态的条件下对固体沥青进行热处理。

5 16. 一种可极化的电极，它是通过把权利要求 1-15 中任意一项得到的活性炭与至少一种粘合剂和一种电导性填料混合而制得的。

17. 权利要求 16 的可极化电极，它是通过施用一种浆状混合物得到的涂布电极。

10 18. 权利要求 16 的可极化电极，它是通过把一种混合物形成板状制得的板状电极。

19. 权利要求 16-18 中任意一项的可极化电极，它的电极宽度为 0.3 克/cm³或更大。

15 20. 一种双电层电容器，它主要由一对可极化电极、安置在每个可极化电极上的电流收集器以及一种电解质溶液所组成，其中至少有一个可极化电极是按权利要求 16-19 中任意一项所制得的可极化电极。

21. 权利要求 20 的双电层电容器，其中可极化的膨胀率在充电和放电之后为 40%或更低。

说明书

活性炭及其生产方法，可极化电极、以及双电层电容器

本发明背景

5 1. 本发明的领域

本发明涉及活性炭，它是由颗粒状各向同性沥青制造的；涉及生产这种活性炭的方法；涉及一种可极化电极；以及涉及双电层电容器。通过把这种活性炭转化为可极化电极并将它和电流收集器和一种电解质结合起来，即可制成一种电容器，它具有大的静电容并且在光
10 电和放电时有优良的低膨胀性。

2. 有关技术的描述

近年来，对于把双电层电容器作为后备电源、辅助电源等给予了关注。活性炭作为双电层电容器的电极的性能已得到广泛的关注。因为用活性炭作为可极化电极的双电层电容器一般有优越的静电容，所以这种电容器引起了电子学领域的发展，像要求把它们用于电子装备的要求正迅猛增长。近年来，普通存储器的后备电源已做成小的尺寸，并且较大电容的产品已被发展成用于诸如电动机的辅助电极。
15

当不同的两层，例如，一个固体电极和一种电解质溶液相互接触时，正和负电荷即以很短的间隔被排列和分体在它们的界面上。当电压被施加到这种电极之间使电极充电时，在电解质溶液中的离子即排列成能抵消电荷的方向。这样一种离子排列的或分散的层是一种双电层。其中由于形成双电层而导致电极界面的电容的装置被用作双电层电容器。
20

迄今，作为双电层电容器（电容器），已知有圆筒型的、层压型的和硬币型的结构。图 1 示意性地说明了一种具有硬币型结构的双电层电容器。在图 1 中，参考数字 1 和 2 指示由铝筛网或类似物制成的电流收集器；3 和 4 是可极化电极；5 是由聚丙烯无纺布或类似物做成的隔膜；6 是由聚丙烯或类似物制成的垫片；7 是由铝或不锈钢制成的盒套。部件 1 和 2 使之分别与可极化电极 3 和 4 接触，从而使部件 1 和 2 成为相应可极化电极的电流收集器，并可作为通往外部电路的连接端口。用这样的方法，双电层电容器，在一种情况下，具有一
25
30

者是多孔性的并具有离子透过性。可极化电极和隔膜用电解质溶液润湿。如果需要，可把电流收集器插入可极化电极和盒套之间，或淀积在电极上。关于盒套，在上盖和较低盒套之间的开口可用一种密封膜封住，以防止电解质溶液的泄漏。

- 5 双电层电容器在瞬时充放电能力方面，一般优于蓄电池，并且在重复充放电能力方面只有小的损耗，在充放电时也不产生超电压。这样，双电层电容器的这种特色可以使电子电路做得比较简单。还有，双电层电容器的剩余电容量可以容易知道，并且它的耐受温度范围较宽。已经研究把这样的双电层电容器用于微型计算器或 IC 的存储器、
10 作为定时装置部份或其它控制部份的备用电源、电子装置的电源、当电流被切断时的电源、汽车采用的电源等。这类应用有一部份已成为现实。双电层电容器要求被制成轻的或小型的，即要求改进每单位体积和每单位重量的双电层电容量。

- 15 为了改进双电层电容器的静电容，重要的是研究它们的组成部件。例如，有关可极化电极的材料，它是一种组成部件，重要的是这种材料要有大的比表面积、大的堆积比重、电化学方面非活性、小的电阻等。有关活性炭是适合于能满足这类需要的材料，以及这种活性炭的一个实例是通过炭化和活化一种植物材料诸如木粉填料而获得的活性炭粉末的事实已被叙述在 CMC 出版的“用于 EDLC 的技术和材料”一书的第 68 页上。（本书第一版出版于 1998 年 10 月 26 日）。
20

JP-A-11-135380 公开了一种生产活性炭的方法，它的材料不同于上述的活性炭，是用一种从石油沥青中冷却并固化的一种中间相获得的中间相树脂；并且由这种活性炭制造了可极化电极和双电层电容器。

- 25 JP-A-10-199767 提出一种炭化材料的方法，它包括在惰性气体氛围中炭化石油焦炭或煤沥青焦炭，然后用碱金属氢氧化物活化这种炭化过的材料，以产生用于具有高静电容的双电层电容器的碳材料。通过预先在 600-900℃ 热处理石油焦炭、中间相碳纤维 (MCF) 或难熔的氯乙烷，并用氢氧化钾来活化这种热处理过的材料获得高电
30 容量活性炭的方法，被描述于 Nikkan Kogyo Newspaper Publishing Company (1999) 出版的“双电层电容器和电力储存系统”一书第 82

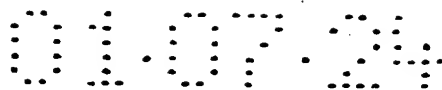
因此它的厚度应为 1.5-3 倍的事实。JP-A-11-317333 公开了一种呈现出大的静电容的材料作为双电层电容器的电极，并描述了当加上电压时也发生与上面相同的电极膨胀的厚度。

然而，在这些出版物中公开的活性炭是由各向异性沥青、即中间相沥青和沥青、酚树脂或石油沥青制成的活性炭，并且这种活性炭与本发明的活性炭不同，后者在原料中是由各向同性沥青做成的。

据称用于双电层电容器中的活性炭的静电容与它的比表面积成比例。事实上，为增大静电容，已进行努力的开发来增加比表面积。然而近来的研究提出为了增加静电容，重要的是去研究除了比表面积以外的其它因素（参看，例如，“DENKI KAGAKU”第 66 卷 No. 12，第 1311-1317 页（1998））。为此目的，重要的是在改进比表面积的同时还要进一步研究所用的材料或生产条件。

JP-A-11-293527 公开了用各向同性沥青作为活性炭的材料。这一公开内容中描述一种具有大静电容的双电层电容器，它是用通过把光学各向同性沥青型浸制的纤维粉碎成平均颗粒直径为 5-50 微米的碎粒、并用碱来活化得到的纤维碎粒获得的活性炭纤维来制造的。然而，为了保持这一公开内容中所描述的光学各向同性沥青型纤维的可纺性，必须抑制过度聚合材料或可挥发性物质的产生，它们会导致光学各向同性沥青作为活性炭原料的可纺性的降低，或需要连续不断地控制软化点，如在“TANSO”No. 193，第 180-185 页（2000 年）中所描述的那样。也必须保持在缠绕这种纤维或无纺布一步所需的强度，这一步是在纺织步骤之后。

如上所述，为获得在出版物中已公开的双电层电容器中作为可极化电极使用的活性炭，重要的是生产出稳定可纺织的光学各向同性沥青，从而使上述问题得以避免成为可能。进一步，重要的是实施生产这种稳定可纺织的光学各向同性沥青的步骤以及把沥青转化为纤维的步骤。这样，就需要复杂的工艺。从而使生产成本变得昂贵。很难说出版物中公开的这种方法在工业上是有用的。这种纤维具有各向异性的形状。并且当它被纺织时也具有取向，因此纤维的长轴和短轴的反应性是彼此不同的。这样，在使这种纤维变得难熔时，从纤维表面沿纤维的短轴方向引入的氧量就可能和从纤维的长轴方向引入的氧



短轴方向和纤维的长轴方向就可能不相同。这种纤维在加工性能方面可能很差，因为这种纤维有各向异性的形状。

5 由充电时大为膨胀的材料做成的电极的膨胀，可能使电容器变形，从而可能使电解质溶液由密封的开口处泄漏。这样，就必须考虑一种电容器结构来抑制这种膨胀，或者空余出电极膨胀时的空间。

这样，本发明的第一个目的是提供具有大的静电容、并且只会引起电极很小膨胀的活性炭，并提供既不需要形成纤维步骤、也不需要复杂工艺的生产活性炭的方法。本发明的第二个目的是提供一种可极化电极和双电层电容器，它们是用这样的活性炭制成的。

10

发明概述

本发明人进行了热切的研究。结果，发明人已发现，上述目的可通过使用颗粒状的活性炭来达成，后者是由各向同性的沥青制成的，并且不需要做成纤维。这样，本发明人制成了本发明。即，本发明是从颗粒状各向同性沥青制成的活性炭。

15

本发明的另一方面是生产活性炭的一种方法，其中颗粒状各向同性沥青被用一种化学试剂活化。

本发明的进一步方面是通过混合上述活性炭和至少一种粘合剂以及一种电导性填料来生产可极化电极。

20

本发明还进一步的方面是一种双电层电容器，它主要是由一对可极化电极、安置在每一个可极化电极上的电流收集器以及一种电解质溶液所组成的；其中至少一个可极化电极是本发明上述可极化电极。

附图简述

图 1 是说明一个实施例的示意视图，其中本发明的活性炭被施用于电容器的一个电极上。

25

图 2 是说明另一个实施例的示意视图，其中本发明的活性炭被施用于电容器的一个电极上。

优选实施方案详述

30

本发明的活性炭需要从颗粒状各向同性沥青制得。这样的各向同性沥青可以从天然沥青或合成沥青制得。天然沥青的实例包括焦炭诸如石油焦炭、煤焦炭和沥青焦炭；沥青诸如石油沥青和煤沥青；以及重油类诸如石油蒸馏残余物、石脑油热分解残余物、乙烯残油、液化

获得的高聚物。

为生产各向同性沥青，可用以下方法：一种方法是在 350 - 500℃ 热处理煤焦油沥青或分解石油的残余油，直到产生小球状的中间相，用一种溶剂进行提取并除去在溶剂中不溶的包含中间相的组份，
5 然后在 350 - 500℃ 热处理得到产物；另一种方法是用一种硝基化合物作为软化点提升剂或聚合反应促进剂；还有一种方法是往煤焦油、沥青或类似物中加入一种硝基化合物作为聚合促进剂，并在 100 - 400℃ 热处理得到的产物，同时往其中吹入包含氧或臭氧的气体。为使步骤简化，最好是把煤沥青焦炭、石油焦炭或类似物进行热处理的同时
10 往其中引入包含氧和一种供选择的聚合促进剂的气体，这样产生的各向同性沥青一般具有 200℃ 或更高的软化点。

本发明的最大特征是把颗粒状各向同性沥青用作活性炭的原料。在本发明中，这种颗粒状各向同性沥青是平均颗粒直径为 10 毫米或更小、优选 5 毫米或更小的固体各向同性沥青。“颗粒状”一词
15 在本发明中也包含平均颗粒直径为 400 微米或更小、20 微米或更小、10 微米或更小等微细粉末的意思。为使各向同性沥青转化成颗粒状的形式，可适当地用一种生产时把各向同性沥青通过喷嘴的方法；用一种在团块形式中取出各向同性沥青并粉碎这种沥青、或类似的方法。通过使用这种颗粒状各向同性沥青，可使生产活性炭的工艺变得简单，并且生产成本也得以降低。还有，这种活性炭可使之呈现高的静
20 电容并在做成电极的加工性能方面表现良好，并具有低的膨胀性。对于采取在团块形式中取出沥青并把这种沥青粉碎成粉末形式这种步骤的情况下，这一步骤可在转化成难熔状态之前进行，这将在后面描述，也可以在热处理之前、活化之前或活化之后来进行。最好是，这
25 一步在转化为难熔状态之前或活化之前实施。

在把本发明的活性炭转化为双电层电容器的可极化电极的情况下，活性炭的比表面积最好为 50 - 4000 米²/克，因为这种活性炭表现出高的静电容，并且更优选 100 - 2500 米²/克的。这比表面积可通过，例如，基于氮吸附的已知的 BET 方法来测量，活性炭表面上官能
30 基的总量优选 2.5 毫克当量/克或更少。如果总量达 2.5 毫克当量/克或更多，则电容的耐久性会降低。通过用盐酸滴定可以容易地获得活

在本发明的活性炭中，指示无定形碳在拉曼光谱中的 D 带（接近 1250cm^{-1} 处）的半峰宽最好是指示石墨碳在拉曼光谱中的 D 带（接近 1300cm^{-1} 处）半峰宽的 1-4 倍。无定形碳的 D 带峰和石墨碳的 D 带峰可以通过用高斯函数对靠近 1550cm^{-1} 处和靠近 1350cm^{-1} 处的每个峰作
5 曲线拟合处理而获得，这样就能把它们分成 4 个部份，即，指示无定形碳 D 带的峰、指示石墨碳 D 带的峰、指示无定形碳 G 带的峰和指示石墨碳 G 带的峰。换言之，当把波长为 532 纳米的 Nd^{3+} : YAG 激光和 CCD 分别用作激发光和检测器时，指示无定形碳 D 带的峰的半峰宽更优选大于指示石墨碳 D 带的峰的半峰宽的 1-3.5 倍。

10 为了获得本发明的由颗粒状各向同性沥青制成的活性炭，活化颗粒状各向同性沥青就足够了。然而，为获得高静电容，最好是采用以化学试剂活化的方法。如果在生产本发明的活性炭的过程中沥青表面被部份地氧化，以使得沥青变得难熔（使组成沥青的颗粒通过颗粒表面的氧化彼此不粘连）从而防止了颗粒之间的熔融粘连。这样，最好
15 是把颗粒状各向同性沥青事先转化成这样一种难熔的状态，使得沥青在活化时不被溶解。接着用一种化学试剂把沥青活化，在平均颗粒直径为约 20 微米的情况下，包含在沥青中的氧量、它是把沥青转化成难熔状态的判据、依赖于各向同性沥青的细度（粒度），希望按重量计为 1.5-10%。如果氧量按重量计为 10% 或更多，在把沥青转化为
20 难熔状态时的收率可能大为降低。如果氧量按重量计为 1.5% 或更少，则颗粒可能相互粘连。

把沥青转化为难熔状态的方法没有特别的限制，例如，可以是在含氧气体存在时把沥青加热的方法。转化成难熔状态的条件依赖于需引入的氧量、各向同性沥青的量、氧气中的分压比、气体的流速以及
25 温度等。一般，沥青的温度升高到 800°C 以下的温度，最好是在含氧气体例如空气存在的条件下，升到 $250-600^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度，然后在此温度保持 5 分钟至 15 小时。如果温度超过 600°C ，转化成难熔状态后沥青的收率，它依赖于一些条件诸如氧气的分压等，可能降低。

30 这种难熔的颗粒性各向同性沥青可以就这样进行活化，但这种沥青也可以在一种惰性气体的氛围中在 $600-1000^{\circ}\text{C}$ 范围内进行热处理以除去挥发性物质或改进单位体积的电容量，如果热处理温度太高、
大古由叶由超的幽眼合面士 或者活化变得不容易进展。最好是，颗

粒状各向同性沥青在上述条件下被转化成难熔性的，并进一步在上述条件下经过热处理以后，再把这种沥青用化学试剂活化来生产活性炭。

活化方法的实例包括用氧化气体实施活化的方法，例如，水蒸气、CO₂ 气体、空气、燃气诸如 LPG 点燃时产生的气体或者上述气体混合而成的气体等，也可以用通过加入一种化学试剂诸如氯化锌、氢氧化钾、氢氧化钠、磷酸、氯化钙、硫化钾或硫酸来实施活化的方法。活化优选在惰性气体、CO₂ 气体或含有水蒸气的惰性气体的气流中来实施。在惰性气流中进行活化从安全的角度考虑是优选的，这是因为这样活化可防止爆炸或并发反应诸如燃烧。如果活化温度太低，则活化进展很慢从而需要很长的活化时间。如果活化温度太高，形成的小孔的直径可能在把得到的活性炭用作双电层电容器的可极化电极的情况下显得太大。这样，活化温度优选 600 - 950℃，更优选 600 - 850℃。

当一种气体被用来实施活化时，活化条件，它依赖于所用气体的种类或它的分压比，优选的条件是，例如，把沥青在氧化气体的氛围中于 500 - 1000℃ 加热 1 - 8 小时这样的条件。如果活化温度低于 500℃，会被大部份去掉的静电容可能为不充分的电导性而变得很低，它将造成沥青不充分的芳香化。相反，如果活化温度超过 1000℃，则活化变得难于控制，从而不能获得均匀的活性炭。

在用化学试剂活化沥青的情况下，化学试剂的实例包括金属氯化物诸如氯化锌、氯化钙和氯化镁；无机酸诸如磷酸、硫酸和盐酸；无机酸的氢盐诸如硫酸氢钾、硫酸氢钠、硫酸氢铵、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二铵、磷酸氢钾、磷酸氢钠和磷酸氢铵；盐类诸如硫酸钾、硫酸钠、硫酸铵、磷酸钾、磷酸钠和磷酸铵；碳酸盐类诸如碳酸钠、碳酸钾、碳酸钙和碳酸镁；以及盐类诸如硫化钾、硫氰化钾、氢氧化钾和氢氧化钠。

在本发明中采用化学试剂进行活化的情况下，为得到高的静电容，优选使用这样一种化学试剂，至少它的一部份是一种含有碱金属元素的化合物，含有碱土金属元素的化合物、氯化锌、硫酸或磷酸。作为化学试剂更优选使用氢氧化钾或氢氧化钠。用化学试剂进行活化

的化学试剂量太小，活化程度就低，从而会使静电容变小。如果试剂用量太大，则沥青被过度活化，从而使活性炭的堆积密度变小，并且每单位体积的静电容也趋向于变小。这样，化学试剂的用量按重量计优选相对于 100 重量份的各向同性沥青用 100 - 400 份、更优选 110 - 240 重量份的化学试剂。

在加入化学试剂时，固体形式的试剂可以直接以原来的形式与活性炭混合，或者试剂也可以水溶液的状态加到活性炭中。不用说，在以水溶液的状态加入试剂的情况下，呈现的效果与加入固体试剂的情况下相同。在活化时，优选将化学试剂与活性炭确实地混合，同时化学试剂被溶解。这样的操作可能使活性炭被均匀地活化，从而防止了静电容的降低。活化温度维持的时间可定为 20 小时或更小，优选 10 小时或更少。

如果本发明的活化步骤是通过沥青润湿步骤、使得至少各向同性沥青的颗粒表面和化学试剂，在 200℃ 或更低的温度下变成潮湿状态来实施，则需要有在 400℃ 或更低温度下去掉这一潮湿状态，使沥青固化成为固态的步骤以及沥于热处理的步骤，即在超过 400℃ 的温度下，将固体热处理并保持固态，于是生产机器的腐蚀得以减小。所以，这样一种情况是优选的。更优选去掉潮湿状态的一步在 250℃ 或更低的温度下进行。词语“沥青表面是处于潮湿状态”或任何类似的用词，在本发明中是意指沥青和化学试剂的混合物的表面仍保持固态，但当用肉眼观察表面时看起来是湿的。词语“潮湿状态被取消而成为固态”或任何类似的用词是意指固体表面是处于干燥状态。

CO₂ 气体、含水蒸气的 CO₂ 气体、惰性气体等被引入得到的活性炭中，接着为活性炭提供精制步骤，即实施用水洗涤、同一种酸洗涤、用一种碱洗涤、粉碎、颗粒化、干燥等，或第二个加工步骤。在精制步骤中，重金属的量应限制在 100ppm 或更低、优选 50ppm 或更低。如果残留金属的量太大，这些金属可能引起不利的短路。这样获得的活性炭与一种电导性填料诸如炭黑、以及一种粘合剂相混合而形成一种浆状物，然后把这浆状物施用到电流收集器上。然后把得到的产物压缩而制成涂层电极。浆状物或在干燥状态捏制的材料形成板状，得到的板被用作板状电极，在混合时，如果需要可以使用有机溶剂诸如

的任何一种等等。这样一个电极适合于在双电层电容器中用作至少一个可极化电极。为获得具有每单位体积高静电容的高度有用的双电层电容器，在每个可极化电极中的电极密度优选在 0.3 克/cm^3 或更高，更优选为 0.5 克/cm^3 。

5 粘合剂的实例包括聚 1,1-二氟乙烯、聚四氟乙烯、1,1-二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚三氟氯乙烯、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、乙烯-丙烯橡胶、腈橡胶、氯丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚酯、聚酰胺和聚碳酸酯。这些粘合剂可以粉末状态或乳液状态被加入。

10 在本发明中用于电解质的溶剂的实例，包括碳酸酯类诸如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸亚乙基酯和碳酸亚丙基酯；腈类诸如乙腈和丙腈；内酯类诸如 γ -丁内酯、 α -甲基- γ -丁内酯、 β -甲基- γ -丁内酯、 γ -戊内酯和 3-甲基- γ -戊内酯；亚砷类诸如二甲亚砷和二乙亚砷；酰胺类诸如二甲基甲酰胺和二乙基甲酰胺；醚类诸如四氢呋喃和二甲氧基乙烷；环丁砜类诸如二甲基环丁砜和环丁砜，这些有机溶剂可以单独使用，也可以使用含有两种或多种选自这些溶剂的混合溶剂。

20 溶解在这些有机溶剂中的电解质的实例，包括四氟硼酸铵类诸如四乙基四氟硼酸铵、四甲基四氟硼酸铵、四丙基四氟硼酸铵、四丁基四氟硼酸铵、三甲基乙基四氟硼酸铵、三乙基甲基四氟硼酸铵、二乙基二甲基四氟硼酸铵、N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓四氟硼酸盐、N,N-四亚甲基吡咯烷鎓四氟硼酸盐以及 1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐；高氯酸铵类诸如四乙基高氯酸铵、四甲基高氯酸铵、四丙基高氯酸铵、四丁基高氯酸铵、三甲基乙基高氯酸铵、三乙基甲基高氯酸铵、二乙基二甲基高氯酸铵、N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓高氯酸盐、N,N-四亚甲基吡咯烷鎓高氯酸盐以及 1-乙基-3-甲基咪唑鎓高氯酸盐；六氟磷酸铵类诸如四乙基六氟磷酸铵、四甲基六氟磷酸铵、四丙基六氟磷酸铵、四丁基六氟磷酸铵、三甲基乙基六氟磷酸铵、三乙基甲基六氟磷酸铵以及二乙基二甲基六氟磷酸铵；六氟磷酸锂；四氟硼酸锂。

30 电解质的浓度优选 0.5 至 5 摩尔/升 (M/L)，特别优选 1 至

如上所述，本发明的活性炭可通过和一种粘合剂以及一种溶于溶剂中的电导性填料混合起来使用，并用任何已知的方法使得到的溶液转化为一种可极化电极诸如涂层电极或板状电极。用一对这样的可极化电极、安置在每个可极化电极上的电流收集器以及一种电解质溶液即可制成双电层电容器，并且这种涂层电极或板状电极可被用作可极化电极中的至少一个。在这种双电层电容器中，从机械强度的观点来看希望在充电和放电后它的可极化电极的膨胀系数要尽可能地低。在本发明的双电层电容器中，它的可极化电极的膨胀系数在充电和放电后优选 40% 或更低，更优选 0-20%。这样，这种双电层电容器在低膨胀性方面是优良的。

双电层电容器的一个实施例的概要与图 1 中所说明的相同。图 2 说明本发明的双电层电容器的另一个实施例。参考数字 8 和 9 分别代表压力调节弹簧和压力板。此后，本发明将通过实施例做具体地描述。然而本发明决不限于这些实施例。

15 实施例 1

把氧浓度为 1.5% 并且是从煤沥青焦炭中得到的各向同性沥青（软化点：297℃）变成难熔的形式，并粉碎得到平均颗粒大小为 20 微米的各向同性沥青粉末。往 Hastelloy 制造的内径为 47 毫米的圆筒形反应管中放入 6 克难熔的各向同性沥青粉末（氧浓度：3.0%）和 12 克粉状氢氧化钾。体系温度在氮气流中（流速：300 毫升/分钟）按 200℃/小时的速率从 200℃ 升高到 700℃。此后，维持已升高的温度 1 小时，以活化这种各向同性的沥青。当管中内容物成为淤浆状态时，即炉温达到 390℃ 时，将内容物搅拌 30 分钟。活化后，把内容物冷却并往反应管中引入 CO₂ 气体。

25 下一步，往装有纯水的通入氮气，并把含有水蒸气的氮气引入反应管中。然后实施用碱水溶液洗涤、用水洗涤和用 0.1N 盐酸溶液洗涤。接着重复用水洗涤以除去金属组份。此后，洗过的产品用热风干燥器和真空干燥器干燥，即给出活性炭。活性炭的比表面积进行了测量，结果为 2060 米²/克，进一步，把 25 毫升 0.1 摩尔/升的乙氧化钠在乙醇中的溶液加到 500 毫克活性炭中。把溶液搅拌 16 小时，然后把溶液过滤，滤液用 0.1N 盐酸滴定。用这种方法把所有活性炭表

量/克。活性炭的拉曼光谱是用 Kaiser 生产的 Holoprobe 532 型拉曼光谱光度计测定的（激发光：Nd³⁺：YAG 激光波长为 532 纳米，检测器：电荷耦合装置，激光功率：4-10 毫瓦）。用高斯函数进行峰的分开，指示无定形碳 D 带的峰的半峰宽被指示石墨碳 D 带的峰的半峰宽所除，得到的值（此后缩写为 D 比率）为 2.8。测量是在 N=3 的条件下完成的。采取的是它们的平均值。

往这种活性炭中加入聚四氟乙烯[“Teflon 6J”，（商标名称；由 Dupont-Mitsui Fluorochemicals 公司生产）]和一种电导性填料[“Denka Black”（商标名称，由 Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha 公司生产）]，并使活性炭：聚四氟乙烯：电导性填料之比为 81:10:9（重量比）。把这混合物捏和并做成板状。这种板被冲压给出圆形可极化电极，直径为 11 毫米。这种电极被真空干燥之后转移到露点为 -80℃ 或更低的手套箱中。紧接着的有关电池生产加工即在这种手套箱中完成。干燥后测量电极的厚度和重量，从而计算出可极化电极的电极密度。

一种使用的电解质溶液是 1M/L 的四乙基四氟硼酸铵在碳酸亚丙基酯中的溶液。可极化电极在真空中被浸渍在这种电解质溶液中 30 分钟。作为隔膜，用两个玻璃滤片[“GB100R”（商标名称，是 Toyo Roshi Kaisha, Ltd. 的产品）]，每个滤片通过冲压做成 13 毫米直径。这些部件和 Hohsen Corp. 生产的一种 HS 电池被用来组装成一个电容器。这种组装好的电容器在充电电压 2.7 伏、充电电流 3 毫安的条件下充电。然后，把电容器在恒定的 2.7 伏电压下充电直到充电电流为 1 毫安为止。接着，将电容器在 3 毫安的恒定电流下放电。这一过程被重复。从它们在六次循环中由 1.2 伏至 1.0 伏的倾斜度即可获得电容器的静电容。结果被显示于表 1 中。在充电和放电之后，取出电极，由以下的公式计算电极的膨胀系数：

$$\frac{(\text{充电和放电后电极的厚度} - \text{浸入电解质溶液前电极的厚度})}{(\text{浸入电解质溶液前电极的厚度})}$$

实施例 2

以与实施例 1 相同的方法制备活性炭，不同之处是体系的温度从 200℃ 升高到 800℃ 是在 3 小时之内完成，然后升高的温度保持 2 小时

比率等均列于表 1 中。

实施例 3

以与实施例 1 相同的方法制备活性炭，不同之处是使用的已做成难熔形式的各向同性的沥青具有 5% 的氧浓度，262℃ 的软化点和 12 微米

实施例 4

用于实施例 3 中的各向同性沥青被放在一只石英玻璃舟上，并将小舟引入内径 4.7 厘米的管式反应炉中。在氮气流中（流速 500 毫升/分钟）炉温以 200℃/小时的速率升高到 700℃，并在升高的温度保持 2 小时。然后，把沥青冷却并粉碎成平均直径 6 微米的粉末。这样就得到了经过热处理的各向同性沥青（收率：80%）。

活化过程与实施例 1 中的方法相同，从而给出活性炭。上述各项参数的结果被列示于表 1 中。

实施例 5

以与实施例 1 相同的方法制备活性炭，不同之处是在实施例 4 中热处理各向同性沥青给出的热处理温度是以 200℃/小时的速率从 200℃ 升高至 650℃，然后保持 2 小时以完成活化（收率 73%）。上述各项参数的结果被列示于表 1 中。

实施例 6

按与实施例 4 中相同的方法来进行，只是把实施例 1 中使用的各向同性沥青的温度以 200℃/小时的速率升高至 600℃，从而给出经过热处理的各向同性沥青（收率：84%）。这种材料用与实施例 1 中的相同方法活化来制备活性炭（收率：65%）。有关上述各项参数的结果被列于表 1 中。

实施例 7

按实施例 4 中相同的方法来进行，只是把实施例 1 中所用材料的温度以 200℃/小时的速率升高到 800℃ 从而给出热处理过的各向同性沥青（收率：79%）。把这种材料用与实施例 1 中相同的方法活化以制备活性炭（收率：79%）。有关上述各项参数的结果被列示于表 1 中。

实施例 8

以与实施例 1 相同的方法制备活性炭，不同之处是在实施例 4 中

氧浓度 3%、软化点 297℃ 的各向同性沥青的温度以 200℃/小时的速率被升高到 950℃，从而给出热处理过的各向同性沥青（收率：74%）。这种材料用与实施例 1 中相同的方法活化以制得活性炭。有关上述各项参数的结果被列示于表 1 中。

5 实施例 9

用与实施例 1 相同的方法来进行，只是用没有使之难熔的各向同性沥青（氧浓度：1.5%）来制备活性炭（收率：75%）。有关上述各项参数的结果被列示于表 1 中。

实施例 10

- 10 把没有使其变得难熔的各向同性沥青（氧浓度：1.5%）以 200℃/小时的速率升温到 700℃，并在升高的温度保持 2 小时从而给出经过热处理的各向同性沥青。把这种材料用与实施例 1 相同的方法活化来制备活性炭。有关上述各项参数的结果被列示于表 1 中。

实施例 11

- 15 往 5 克实施例 1 的各向同性沥青中加入 10 克粉状氢氧化钾，然后以 2℃/分钟的速率把沥青的温度升高到 160℃，同时在氮气流（流速：300 毫升/分钟）中搅拌这种沥青。这样，沥青表面被做成潮湿状态。然后把这种沥青在 160℃ 保持 2 小时以消除这潮湿状态，从而使这种沥青变为固态，把团块状的试样在氮气流（流速：50 毫升/分钟）
- 20 中放在由 SUS304 制成的板上。把沥青的温度以 200℃/小时的速率升高至 700℃。然后在升高的温度保持 1 小时完成活化。直到活化结束，沥青的形式都是固体。活化以后，把沥青冷却并往管式反应炉中引入 CO₂ 气体。然后，把氮气通过放有纯水的空气洗气瓶中，并把得到的含有水蒸气的氮气引入反应管中。实施用碱水溶液洗涤、用水洗涤和
- 25 用 0.1N 盐酸溶液的洗涤。接着用水重复洗涤，然后把洗过的产品用热风干燥器和真空干燥器干燥，即给出活性炭。有关上述各项参数的结果列示在表 1 中。这种活性炭被置于湿分解并通过感应耦合等离子体（ICP）测量装置（Jarell Ash 生产的 ICP 发射光谱仪 IRISAP）来测量包含在活性炭中的金属含量以及包含在实施例 1 中的活性炭中的
- 30 金属含量。结果被列于表 2 中。

实施例 12

各向同性沥青的温度以 200℃/小时的速率从 200℃升高到 600℃，并把这种沥青在 600℃保持 5 小时以活化这种沥青（产率：82%）。有关上述各项参数的值被列于表 1 中。

实施例 13

- 5 以与实施例 1 相同的方法来制备活性炭，只是改用 12 克氢氧化钠（按重量计相当于 100 份各向同性沥青用 200 份粉状氢氧化钠）作为活化剂，加到实例 4 所用的材料中，并且得到的混合物的温度在 2 小时之内的时间里从 200℃升高到 600℃，并在升高的温度下保持 2 小时（收率：91%）。有关上述各项参数的结果列于表 1 中。

10 实施例 14

用与实施例 1 相同的方法制备活性炭，但是使用 6 克平均颗粒直径为 10 毫米的各向同性沥青（氧浓度：1.5%）。有关上述各项参数的结果列于表 1 中。

实施例 15

- 15 用与实施例 4 相同的方法制备活性炭，但是使用的氢氧化钾的量为 6 克（按重量计对每 100 重量份各向同性沥青用 100 重量份氢氧化钾）（收率：85%）。所得各项参数的结果列于表 1 中。

实施例 16

- 20 用与实施例 4 相同的方法制备活性炭，但是使用的氢氧化钾的量为 9 克（按重量计对每 100 重量份的各向同性沥青用 150 重量份的氢氧化钾）（收率：71%）。有关上述各项参数的结果列于表 1 中。

实施例 17

- 25 用与实施例 1 相同的方法制备活性炭，只是使用 6 克实施例 1 中的各向同性沥青和 24 克氢氧化钾（按重量计相对每 100 份各向同性沥青使用 400 重量份的氢氧化钾）（收率：48%）。有关上述各项参数的结果列于表 1 中。

实施例 18

- 30 用与实施例 4 相同的方法制备活性炭，只是把在实施例 4 中所用的各向同性沥青的温度以 200℃/小时的速率从 200℃升到 500℃，并在达到 500℃后立即把沥青冷却以活化沥青（收率：87%）。有关上述各项参数的结果列于表 1 中。

- 把 5 克在实施例 4 中使用的各向同性沥青放在石英玻璃小舟上，并把小舟引入内径 4 厘米的管式反应炉中。体系在水蒸气和氮气所组成的混合气体流中在 850℃ 保持 4 小时。水蒸气和氮气的流速被调节到分别为 0.15 毫升/分钟和 100 毫升/分钟(这是在 25℃ 时的转化值)
- 5 (收率: 48%)。得到的产品被冷却，用水洗涤，干燥后即得活性炭。有关上述各项参数的结果列于表 1 中。

比较例 1

- 把 10 克炭化的椰子壳放在石英玻璃小舟上，并把小舟引入直径 4 厘米的管式反应炉中，体系在水蒸气和氮气的混合气体中于 700℃ 保持 1 小时。水蒸气的分压比被调节到 0.67。得到的产品冷却后用水洗，干燥后即得活性炭(收率: 72%)。有关上述各项参数的结果列于表 1 中。像结果所证实的那样，实施例 1-19 所制得的活性炭的静电容要高于用供比较的实施例 1 制得的椰子壳型活性炭的静电容。
- 10

比较例 2

- 15 10 克中性中间相沥青["MPM-BL", (商标名称: 为 Adchemco Corp. 的产品)]被放在石英玻璃舟上，并把小舟引入直径 4 厘米的管式反应炉中。体系的温度在氮气流中(流速: 500 毫升/分钟)于 4 小时内升高到 800℃。升高的温度保持 2 小时。然后，体系被冷却以给出热处理过的中间相沥青(收率: 72%)。实施与实施例 1 中相同的活化
- 20 以产生活性炭。有关上述各项参数的结果列于表 1 中。由结果可以清楚看出，用实施例 1-19 制得的活性炭的电极膨胀率要低于用供比较的实例 2 制得的中间相沥青型式的活性炭的电极膨胀率。

表 1

	原料	活化剂	活化剂的量 (重量比)	活化前的 热处理条件	平均颗粒直径 (微米)	活化条件	比表面积 (米 ² /克)	官能基量 (毫克/克)	D ratio	电极密度 (克/毫升)	静电容 e(F/cc)	电极 膨胀性 (%)
实施例1	各向同性沥青	KOH	2.0	-	20	700 °C x 1hr	2060	1.9	2.8	0.52	20.2	-5
实施例2	各向同性沥青	KOH	2.0	-	20	800 °C x 2hr	2710	1.3	2.5	0.48	18.5	-4
实施例3	各向同性沥青	KOH	2.0	-	12	700 °C x 1hr	1830	1.8	2.4	0.5	21.9	-2
实施例4	各向同性沥青	KOH	2.0	700 °C x 2hr	6	700 °C x 1hr	1310	1.4	2.6	0.65	25.5	-1
实施例5	各向同性沥青	KOH	2.0	700 °C x 2hr	6	650 °C x 2hr	1730	2.0	2.6	0.82	22.5	-1
实施例6	各向同性沥青	KOH	2.0	600 °C x 2hr	20	700 °C x 1hr	2000	1.7	2.4	0.6	22.5	3
实施例7	各向同性沥青	KOH	2.0	800 °C x 2hr	20	700 °C x 1hr	620	1.1	2.7	0.95	23.1	15
实施例8	各向同性沥青	KOH	2.0	950 °C x 2hr	20	700 °C x 1hr	160	0.3	2.9	1.07	21.8	17
实施例9	各向同性沥青	KOH	2.0	-	20	700 °C x 1hr	2440	1.7	2.4	0.57	17.3	-2
实施例10	各向同性沥青	KOH	2.0	700 °C x 2hr	20	700 °C x 1hr	720	1.3	2.4	0.91	20.1	6
实施例11	各向同性沥青	KOH	2.0	-	20	700 °C x 1hr	1660	0.7	2.8	0.64	24.2	-3
实施例12	各向同性沥青	KOH	2.0	700 °C x 2hr	6	600 °C x 5hr	1660	2.0	2.5	0.72	22.1	1
实施例13	各向同性沥青	NaOH	2.0	700 °C x 2hr	6	600 °C x 2hr	1080	1.5	2.8	0.85	20	0
实施例14	各向同性沥青	KOH	2.0	-	1 x 10 ⁴	700 °C x 1hr	1280	1.1	2.9	1.13	10.1	-5
实施例15	各向同性沥青	KOH	1.0	700 °C x 2hr	6	700 °C x 1hr	1490	1.3	2.4	0.87	13	-7
实施例16	各向同性沥青	KOH	1.5	700 °C x 2hr	6	700 °C x 1hr	1530	1.3	2.5	0.75	21.5	2
实施例17	各向同性沥青	KOH	4.0	-	20	700 °C x 1hr	3570	2.6	2.5	0.36	14.9	-8
实施例18	各向同性沥青	KOH	2.0	700 °C x 2hr	6	500 °C x 0hr	190	1.1	3.6	1.12	3.3	-4
实施例19	各向同性沥青	蒸气	-	700 °C x 2hr	6	850 °C x 4hr	960	0.2	3.7	0.91	13.5	-3
比较例1	椰子壳	蒸气	-	-	60	700 °C x 1hr	560	0.1	3.7	0.94	0.6	0
比较例2	中间相沥青	KOH	-	800 °C x 2hr	15	700 °C x 1hr	120	0.7	3.1	1.11	21.1	44

表 2

	Cr 含量 (ppm)	Fe 含量 (ppm)	Cu 含量 (ppm)	Ni 含量 (ppm)	Zn 含量 (ppm)	总量 (ppm)
实施例 1	18.9	22.4	2.2	20.1	6.8	70.4
实施例 11	8.2	12.4	2.1	0.7	11.8	35.2

按照本发明，可能提供由颗粒状各向同性沥青制造活性炭，以及生产这种活性炭的方法。通过把本发明的活性炭转变为可极化电极，并把这种电极与电流收集器和一种电解质溶液结合起来，就能制成一种电容器，它具有大的静电容并且在充电时有良好的电极的低膨胀性。

01.07.24

说明书附图

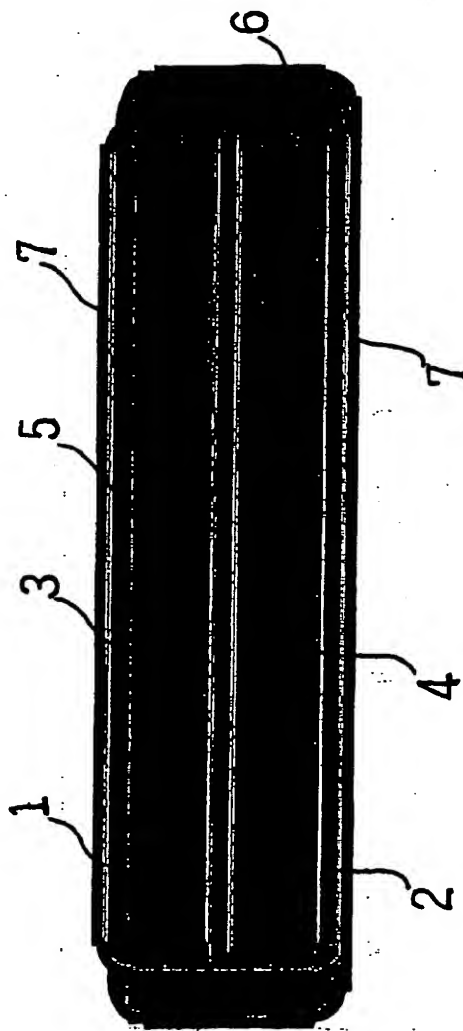


图 1

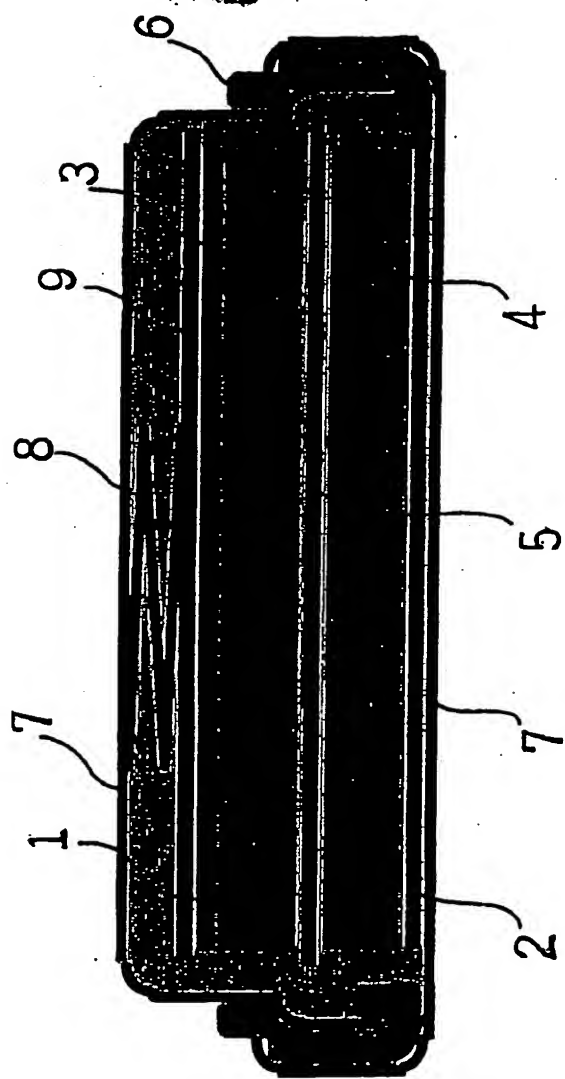


图 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.